



F10000946238

(B) (11) **KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT** 94623  
C (45) **Patentti myönnetty**  
**Patent meddelat 10 10 1995**

(51) Kv.1k.6 - Int.c1.6

C 07C 2/24, 7/13, 7/163

**SUOMI-FINLAND**  
**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patentihakemus - Patentansökning 902188  
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 02.05.90  
(24) Alkupäivä - Löpdag 02.05.90  
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 06.11.90  
(44) Nähtävöksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. -  
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 30.06.95  
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet  
05.05.89 DE 3914817 P

(71) Hakija - Sökande

1. Hüls Aktiengesellschaft, Paul-Baumann-Strasse 1, 4370 Marl, Germany, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Nierlich, Franz, Vikariestrasse 16, 4370 Marl, Germany, (DE)  
2. Neumeister, Joachim, Bitterfelder Strasse 4, 4370 Marl, Germany, (DE)  
3. Wildt, Thomas, Bruktererstrasse 9, 4358 Haltern, Germany, (DE)  
4. Droste, Wilhelm, Pommerstrasse 4 a, 4370 Marl, Germany, (DE)  
5. Obenaus, Fritz, Jupiterweg 60, 4370 Marl, Germany, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä olefiinien oligomeroimiseksi**  
**Förfarande för oligomerisering av olefiner**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

GB A 2152950 (C 07C 7/13), US A 3816975 (B 01d 53/04)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tunnetuissa menetelmissä 2 - 8 hiiliatomia sisältävien olefiinien oligomeroimiseksi nikkeli-pitoisella katalysaattorilla on ai-noastaan lyhyt kestoikä, niin että katalyettiset oligomero-intimenetelmät ovat olleet tähän asti suurteknisesti epätaloudellisia. Uudelle menetelmälle on tunnusomais-ta katalysaattorin pitkä kestoikä.

I de kända förfarandena för att oligome-risera olefiner med 2 - 8 kolatomer har den nickelhaltig katalysatorn endast en kort livslängd, så att de katalytiska oligome-reringsförfarandena har hittills varit oekonomiska i storteknisk skala. Det nya förfarandet är kännetecknat av katalysa-torns långa livslängd.

Syöttöhiilivetyseos johdetaan ennen oligo-merointia molekyyliseulan läpi, jonka huokosläpimitta on yli 4 Ångströmiä - 15 Ångströmiä.

Beskickningskolväteblandningen ledes före oligomeriseringen över en molekylsil med ett porvärsnitt av större än 4 Ångström till 15 Ångström.

## Menetelmä olefiinien oligomeroimiseksi

Keksinnön kohteena on menetelmä 2 - 8 hiiliatomia sisältävien olefiinien tai niiden seosten oligomeroimiseksi, joita sisältyy hiilivetyseokseen, nikkelpitoisella katalyysaattorilla 0 - 200°C:n lämpötiloissa ja 1 - 70 baarin absoluuttisissa paineissa.

2 - 8 hiiliatomia sisältäviä olefiineja tai niiden seoksia, etenkin 2 - 5 hiiliatomia sisältäviä olefiineja, on käytettävissä suurina määrinä jalostamokrakkauslaitoksista ja ne ovat siten koko petrokemian tärkeitä raaka-aineita. Siten eteenin, propeenin ja 1-buteenin polymeereillä tai niiden seoksilla on lukuisia käyttötarkoituksia.

Kuitenkin myös 2 - 8 hiiliatomia sisältävien olefiinien happokatalyyysillä valmistetuilla, haarautuneilla oligomeereillä on suurteknistä merkitystä. Siten on jo vuosikymmeniä harjoitettu käytännössä polymeeribensiinin valmistusta C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>-olefiiniseoksista ja erilaisia, näistä eristettyjä fraktioita käytetään esim. PVC-pehmentimien tai detergenttien lähtöaineina.

Merkittävämpiä kuin polymeeribensiinifraktioista valmistetut petrokemialliset tuotteet ovat kuitenkin lineaarisemmista olefiinioligomeereistä tuotetut tuotteet, koska esim. tällaiset pesuraaka-aineet tai detergentit ovat biologisesti paremmin hajotettavissa tai tällaisilla PVC-pehmentimillä on mm. alhaisemmat viskositeetit ja parantuneet syvälämpötilaominaisuudet kuitenkin verrattavissa olevassa höyrynpaineessa. Vähemmän haarautuneet, 10 - 16 hiiliatomia sisältävät oligomeerit, jotka on valmistettu C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>-olefiinijakeista, sopivat erinomaisesti dieselpolttoainekomponenteiksi. Tämä on erittäin tärkeää maissa, joissa polttoainehuolto perustuu pääasiassa hiileen.

Alhaisemmista olefiineista peräisin olevat lineaarisemmat oligomeerit saadaan saattamalla ne reagoimaan n. 0 - 200°C:n lämpötiloissa ja n. 1 - 70 baarin paineissa sekä homogeenisilla että heterogeenisilla katalyysaattoreilla, jotka sisältävät aktiivisena komponenttina etupäässä nikkeliä. Tunnetaan kuitenkin myös muita katalyyttisesti aktiivisia metalleja, kuten esim. rutenium (G. Braca, G. Slzana: La Chimica e l'Industria, 56 (1974), 110 - 116), palladium julkaisun US-PS 4 436 946 mukaisesti ja kupari, koboltti, rauta, kromi ja titaani julkaisun GB-PS 824 002 mukaisesti. Teknisesti merkittäviä ovat tosin ainoastaan nikkeliipitoiset katalyysaattorit.

Julkaisussa DE-PS 28 55 423 esitetään homogeenisena katalyysaattorina järjestelmä, joka koostuu oktaanihapon nikkeli-II-suolasta, etyyli-aluminiumdikloridista ja vapaasta rasvahaposta. Tämän tyyppistä katalyysaattorijärjestelmää käytetään myös ainoassa teknisesti tärkeässä homogeenisesti katalysoidussa menetelmässä olefiinien oligomeroimiseksi (DIMERSOL®) (Y. Chauvin et al., Chemistry and Industry, 1974, 375 - 378).

Homogeenisesti katalysoidut menetelmät olefiinien oligomeroimiseksi ovat erittäin kalliita katalyysaattorijärjestelmän teknisesti työläään erottamisen johdosta ja niihin liittyy lisäksi pakostakin katalyysaattorin hävittämisen yhteydessä muodostuvan hajaantumistuotteen ei niinkään yksinkertainen poisto.

Homogeenisten katalyysaattoreiden lisäksi on esitetty myös useita heterogeenisiä katalyysaattoreita, jotka perustuvat nikkeliin ja piihin ja jotka sisältävät usein lisäksi vielä alumiinia ja joita valmistetaan monilla eri tavoilla. Julkaisussa DD-PS 160 037 esitetään esimerkiksi kantoaineena toimivalle  $\text{SiO}_2$ :lle levitetyn Ni/Al-saostuskatalyysaattorin valmistusmenetelmä. Muita katalyysaattoreita saa-

daan siten, että kantoaineen pinnassa olevat positiivisesti varautuneet hiukkaset, kuten protonit tai natriumionit vaihdetaan nikkeli-ioneiksi. Tällöin käytetään mitä erilaisimpia kantoaineita, esim. amorfista aluminiumsiliikaattia (R. Espinoza et al.: Appl. Cat. 31 (1987), s. 259 - 266), kiteistä aluminiumsiliikaattia (DE-PS 20 29 624), ZSM-tyyppisiä zeoliitteja (NL-PS 8 500 459), X-zeoliittia (DE-PS 23 47 235), X- ja Y-zeoliitteja (A. Barth et al.: Z. Anorg. Allg. Chem. 521 (1985), 207 - 214) ja mordeniittia (EP-A 0 233 302).

On tunnettua, että nikkeli-pitoiset katalysaattorit reagoivat herkästi mitä erilaisimpiin katalysaattorimyrkkyyhin. Tällaisia katalysaattorimyrkkyjä ovat mm. moninkertaisesti tyydyttymättömät hiilivedyt, kuten esim. propyyni tai butadieeni, halogeeniyhdisteet, happiyhdisteet, kuten esim. vesi tai alkoholit, rikkiyhdisteet, kuten esim. rikkivety, hiilioksisulfidi, tioalkoholit ja tioetterit sekä typpi-yhdisteet, kuten esim. amiinit, joita sisältyy FCC-C<sub>4</sub>-hiilivetyjakeeseen (FCC = fluid cat. cracker), tai SC-raffinaatti-I:een (SC = steam cracker) sisältyvien butadieeni-  
niuuttoaineiden pienet määrät, kuten esim. asetonitriili tai N-metyylipyrrolidoni.

Näiden katalysaattorimyrkkyjen toimintatapa ei sitä vastoin ole tarkoin tunnettu, mutta oletetaan, että se johtuu niiden voimakkaammasta adsorptiosta verrattuna oligomeroitavien olefiinien adsorptioon katalyyttisesti aktiivisiin keskuksiin. Tällaisten katalysaattorimyrkkyjen läsnäolon johdosta oligomeroitavissa olefiineissa vähenee katalysaattoriaktiivisuus ajan kuluessa.

Siten tekniikan tasolta tunnetaan menetelmiä erilaisten yhdisteiden poistamiseksi hiilivetyseoksesta: polyeenit hydrataan julkaisun DE-PS 20 57 269 mukaisesti ennen oligomeroitua edullisesti 75%:sesti katalyyttisesti vastaa-

viksi mono-olefiineiksi. Julkaisussa US-PS 4 153 638 opetetaan, että diolefiinipitoisuuden on oltava katalyyttisen hydrauksen jälkeen alle 1 paino-%.

Koska nikkeliipitoiset oligomerointikatalysaattorit ovat yleensä myös hydrausaktiivisia, diolefiinit voidaan muuntaa julkaisun EP-PS 0 091 232 mukaisesti vastaaviksi olefiineiksi johtamalla vedyllä kyllästetty syöttöhiilivetyvetyseos oligomerointikatalysaattorin läpi.

Syöttöhiilivetyseokseen liuennut vesi voidaan poistaa julkaisun US-PS 4 153 638 mukaisesti tavanomaisilla kuivatusaineilla, kuten esim. molekyyliseulalla, jonka huokosläpimitta on 3 Ångströmiä, tai aktivoitulla bauksiitilla alle 10 paino-ppm:n jäämäpitoisuuksiin. Muita korkeammassa lämpötilassa kiehuvia happiyhdisteitä poistetaan julkaisun DE-PS 20 57 269 mukaisesti hiilivetyseoksen tislauksessa allastuotteena.

Rikkiyhdisteet voidaan poistaa alkali- ja typpiyhdisteillä vesipesulla, jolloin julkaisun US-PS 4 153 638 mukaisesti oligomerointiin käytetään edullisesti hiilivetyseoksia, joiden jäämäpitoisuudet ovat alle 1 paino-ppm rikkiä ja 0,3 paino-ppm typpeä.

Tekniikan tason mukaiset menetelmät sopivat kuitenkin ai-noastaan tällaisten yhdisteiden karkeaan poistoon.

Esimerkiksi jaloistamoissa muodostuva propeeni/propaani-seos (n. 75 paino-% propeenia ja n. 25 paino-% propaania) sisältää myös vielä tekniikan tason mukaisesti suoritettun rikkinpoiston jälkeen korkeassa lämpötilassa kiehuvia rikkiyhdisteitä, kuten esim. dimetyylisulfidia (kp.: 38°C) tai dimetyylidisulfidia (kp.: 109°C) alle 0,5 paino-ppm:n konsentraatioissa. Nämä rikkiyhdisteiden määrät ovat kuitenkin jo riittäviä, niin että oligomerointikatalysaattorin kestoikä vähenee aina epätaloudellisuuteen asti.

Toisena esimerkkinä mainittakoon C<sub>4</sub>-hiilivetyjakeet, jotka voivat sisältää huolimatta niiden edellä suoritetun tislauksen jälkeen pieniä määriä korkeammassa lämpötilassa kiehuvia happiyhdisteitä, kuten esim. metyyli-tert-butyylietteriä, tert-butyylialkoholia tai asetonia. Vastaava koskee myös C<sub>5</sub>-hiilivetyjakeita, kuten esim. pyrolyysibensiiniä.

Koska katalysaattorimyrkyt vaikuttavat kuitenkin jo pieninä määrinä, niiden poistamiseksi syöttöhiilivetyseoksesta olefiinien oligomeroimiseksi eivät yllä mainitut tekniikan tason mukaiset karkeapuhdistusmenetelmät. Tästä syystä käytännössä ei ole voitu käyttää katalyyttisiä menetelmiä olefiinien oligomeroimiseksi, etenkin heterogeenisesti katalysoituja menetelmiä katalysaattorin lyhyen kestoajan johdosta.

Keksinnön tehtävänä on tästä syystä kehittää taloudellinen menetelmä olefiinien oligomeroimiseksi, jossa menetelmässä mahdolliset katalysaattorimyrkyt poistetaan niin pitkälti syöttöhiilivetyseoksesta ennen oligomerointia, että nikkelipitoisella katalysaattorilla on hyvä kestävyys.

Yllättävästi nikkeli-pitoisen katalysaattorin kestoikä pitenee johdettaessa syöttöhiilivetyseos molekyylliseulan läpi, jonka huokosläpimitta on yli 4 Ångströmiä - 15 Ångströmiä, niin pysyvästi, että nyt on mahdollista myös katalyyttisen menetelmän suurtekninen käyttö olefiinien oligomeroimiseksi taloudellisella tavalla.

Tämän keksinnön kohteena on siten menetelmä 2 - 8 hiili-atomia sisältävien olefiinien tai niiden seosten oligomeroimiseksi, joita sisältyy hiilivetyseokseen, nikkeli-pitoisella katalysaattorilla 0 - 200°C:n lämpötiloissa ja 1 - 70 baarin absoluuttisessa paineessa, mikä menetelmä on tunnettu siitä, että syöttöhiilivetyseos johdetaan ennen

oligomeroitua molekyyliseulan läpi, jonka huokosläpimitta on yli 4 Å aina 15 Å:iin asti, ja että moninkertaisesti tyydyttymättömät hiilivedyt poistetaan syöttöhiilivetyseoksesta selektiivisen hydrauksen avulla.

Syöttöhiilivetyseoksen olefiinit voidaan oligomeroida sekä homogeenisella että heterogeenisellä nikkeli- tai kobaltipitoisella katalysaattorilla. Etenkin ne oligomeroidaan heterogeenisellä nikkeli- tai kobaltipitoisella katalysaattorilla, erittäin edullisesti nikkeli- tai kobaltipitoisessa katalysaattorikerroksessa ja aivan erityisen edullisesti nikkeli-, pii- ja alumiinipitoisessa katalysaattorikerroksessa.

Edelleen syöttöhiilivetyseoksen olefiinit voidaan oligomeroida nestefaasissa, kaasunestesekefaasissa tai kaasufaasissa. Etenkin ne oligomeroidaan nestefaasissa.

Molekyyliseuloina voidaan käyttää keksinnön mukaisesti sekä kiteisiä, luonnollisia aluminiumsilikaatteja, kuten esim. kerroshilasilikaatteja, että synteettisiä.

Keksinnön mukaiseen menetelmään sopivat myös kaupalliset molekyyliseulat, kuten esim. yhtiöiden Bayer AG, Dow, Union Carbide, Laporte tai Mobil tyyppit. Nämä molekyyliseulat voivat olla esim. A-, X- ja Y-tyyppisiä zeoliitteja.

Edelleen sopivia ovat myös synteettiset molekyyliseulat, joissa on pääaineosina esiintyvien piin ja alumiinin lisäksi sivuaineosina myös muita atomeja. Nämä voidaan yhdistää zeoliitteihin esim. ioninvaihdolla vaihdettavien kationien kanssa. Esimerkkinä tässä mainittakoon vaihto harvinaisten maalajien, kuten esim. galliumin, indiumin tai lantaanin kanssa, tai nikkelin, koboltin, kuparin, sinkin tai hopean kanssa.

Tämän lisäksi keksinnön mukaisesti voidaan käyttää myös synteettisiä zeoliitteja, joiden hilaan on liitetty myös muita atomeja, kuten esim. booria tai fosforia yhteissaostuksen avulla.

Poistettavien katalysaattorimyrkkyjen konsentraatiolla ei ole tosin mitään periaatteellista, mutta kuitenkin taloudellista merkitystä, sillä niiden konsentraatio määrittää keksinnön mukaisesti käytettävän molekyylliseulan tarvittavan tilavuusmäärän aikayksikköä kohden. Normaalitytapauksessa on edullisempaa pelkistää tekniikan tason mukaisilla aineilla katalysaattorimyrkyt n. 1000 paino-ppm:n pitoisuuksiin ja johtaa näin katalysaattorimyrkyistä osittain vapautettu syöttöhiilivetyseos keksinnön mukaisesti käytettävän molekyylliseulan läpi. Tästä syystä syöttöhiilivetyseoksesta poistetaan edullisesti ennen sen johtamista molekyylliseulan läpi, jonka huokosläpimitta on 4 Å - 15 Å, olennaisesti vesi, alkoholit, typpi-, rikki- ja halogeeniyhdisteet.

Tällöin veden ja/tai metanolin karkea poisto syöttöhiilivetyseoksesta voi tapahtua etenkin molekyylliseulan avulla, jonka huokosläpimitta on enintään 4 Ångströmiä. Eräs toinen menetelmätapa on sellainen, että vesi ja/tai metanoli ja/tai etanoli poistetaan syöttöhiilivetyseoksesta atseotrooppitislauksella. Viimeksi mainittu menetelmätapa sopii etenkin syöttöhiilivetyseoksiin, jotka ovat peräisin metyyli-tert-butyylietteri-laitoksesta tai tert-amyyli-metyylietteri-laitoksesta, koska atseotrooppitislauksessa erotetaan mukana samanaikaisesti dimetyylietteri, eetterisynteesin sivutuote.

Moninkertaisesti tyydyttymättömät hiilivedyt poistetaan syöttöhiilivetyseoksesta ennen oligomerisointia hydraamalla selektiivisesti, esim. julkaisujen EP-PS 81 041 ja DE-



PS 15 68 542 mukaisesti, erittäin edullisesti hydraamalla selektiivisesti alle 5 paino-ppm:n jäämäpitoisuuteen.

Moninkertaisesti tyydyttymättömien hiilivetyjen poisto syöttöhiilivetyseoksesta voi tapahtua sekä ennen sen johtamista keksinnön mukaisesti käytetyn molekyylliseulan läpi että toisaalta myös sen jälkeen.

Kvantitatiiviset tiedot katalysaattorimyrkkyjen erotusasteesta syöttöhiilivetyseoksesta keksinnön mukaisesti käytetyssä molekyylliseulassa ovat hyvin vaikeasti ilmaista-  
vissa, koska katalysaattorimyrkkyjen luonne ei ole useinkaan tunnettu.

Edullisesti syöttöhiilivetyseos johdetaan ennen oligomeroitintia molekyylliseulan läpi, jonka huokosläpimitta on 7 - 13 Ångströmiä.

Usein voi olla taloudellisista syistä edullista kytkeä peräkkäin kaksi tai useampi keksinnön mukaisesti käytetty molekyylliseula. Syöttöhiilivetyseos voidaan siis myös johdattaa ennen oligomeroitintia kahden tai useamman peräkkäin kytketyn molekyylliseulan läpi, joiden huokosläpimitta on 4 Ångströmiä - 15 Ångströmiä.

Syöttöhiilivetyseoksen johtaminen keksinnön mukaisesti käytetyn molekyylliseulan läpi voi tapahtua sekä kaasufaasissa että nestefaasissa sekä kaasunestesekafaasissa. Erittäin edullisia ovat 0,05 - 100 l/h:n ja etenkin 1 - 40 l/h:n tilanopeudet (WHSV = weight hourly space velocity).

Syöttöhiilivetyseos johdetaan ennen oligomeroitintia keksinnön mukaisesti käytetyn molekyylliseulan läpi edullisesti 1 - 200 baarin absoluuttisissa paineissa, etenkin 1 - 50 baarin absoluuttisissa paineissa ja edullisesti 0 - 200°C:n lämpötiloissa, etenkin 20 - 160°C:n lämpötiloissa.

Syöttöhiilivetyseoksen virtaussuunta keksinnön mukaisesti käytetyn molekyylliseulan läpi on vapaasti valittavissa, etenkin alhaalta ylöspäin.

Yleensä keksinnön mukaisesti käytetyn molekyylliseulan suojavaikutus jälkeenkyytketyn oligomeroantikatalysaattorin suhteen säilyy pitkään. Jos kuitenkin tarkkaillaan määrätyn ajan kulua katalysaattorimyrkköjen läpäisyä keksinnön mukaisesti käytetyn molekyylliseulan läpi, mikä on havaittavissa aina viimeistään olefiinimuuntoasteen määrätysssä taantumassa, niin voidaan siirtyä varamolekyylliseulaan ja regeneroida tällä välin loppuun käytetty molekyylliseula.

Keksinnön mukaisesti käytetyn molekyylliseulan regeneroinnin toistuminen riippuu mm. molekyylliseulakerrosten koosta, käyttölämpötiloista sekä katalysaattorimyrkköjen konsentraatiosta.

Keksinnön mukaisesti käytetyt molekyylliseulat voidaan regeneroida tunnetulla tavalla, esim. inertillä regenerointikaasulla, kuten esim. tyrellä tai vedyllä, tai kaasumaisella hiilivedyllä, kuten esim. metaanilla tai n-butaanilla n. 160 - 250°C:n lämpötiloissa.

Keksintöä selitetään lähemmin seuraavien esimerkkien avulla.

#### Esimerkki 1

Valmistetaan eteenin 15 paino-%:inen liuos n-butaanissa. Tämä liuos johdetaan huoneen lämpötilassa adsorptiokerroksen läpi, joka koostuu molekyylliseulasta, jonka huokosläpimitta on 3 Ångströmiä, nopeuden ollessa (LSHV) 5 l liuosta/l adsorbenssia N h, ja tämän jälkeen vielä pieninä määrinä esiintyvä asetyleeni hydrataan selektiivisesti katalysaattorilla, joka perustuu 0,5 paino-%:iseen palladiumiin  $Al_2O_3$ :lla, jolloin WHSV on 20 h<sup>-1</sup>.

Sitten näin esikäsitelty liuos johdetaan 25°C:n lämpötilassa ja 50 baarin absoluuttisessa paineessa molekyyliseulan läpi, joka on Bayer AG:n tyyppiä 13 X (huokosläpimitta 9 Ångströmiä), jolloin WHSV on  $4 \text{ N h}^{-1}$ . Mitään katalysaattorimyrkkyjä ei voida osoittaa ennen Bayer AG:n molekyyliseulatyyppiä 13 X eikä sen jälkeen. Näin valmistettu liuos oligomeroidaan nyt 70°C:n lämpötilassa ja 50 baarin paineessa, jolloin WHSV on  $4 \text{ N h}^{-1}$ , nikkelin kanssa vaihdetulla montmorillonitilla (Fluka AG:n montmorillonitti, selitys: J. R. Sohn, H. B. Park, J. kor. chem. Soc. 26(5), s. 282 ff, 1982). Eteenireaktioaste on yli viikon ajan muuttumattomana 99 %.

#### Vertailuesimerkki 1

Eteenioligomerointi tapahtuu esimerkin 1 mukaisesti, mutta ilman Bayer-yhtiön molekyyliseulatyyppiä 13 X. Päivää kohden eteenireaktioaste laskee n. 0,5 % ja se on viikon kulluttua enää ainoastaan 95,5 %.

#### Esimerkki 2

Esimerkin 1 mukaisesti valmistetaan jalostamopropeenia, joka sisältää n. 75 paino-% propeenia, jossa voidaan osoittaa 0,45 paino-ppm rikkiä, ja tämän jälkeen se oligomeroidaan, mutta jalostamopropeeni johdetaan ennen oligomeroointia kuparin kanssa vaihdetun X-zeoliitin läpi, joka sisältää 4,5 paino-% kuparia (huokosläpimitta 8 Ångströmiä ennen vaihtoa kuparin kanssa), 120°C:n lämpötilassa ja 50 baarin absoluuttisessa paineessa, jolloin WHSV on  $0,75 \text{ N h}^{-1}$ . Tämän Cu-zeoliitin läpikulkemisen jälkeen jalostamopropeenin rikkipitoisuus on enää ainoastaan 7 paino-ppb. Oligomeroimiseen käytetään nikkeli-aluminium-pioksidi-katalysaattoria, jossa on 15,3 paino-% NiO:ta, 9,3 paino-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :a ja 75,4 paino-%  $\text{SiO}_2$ :ta ja joka on valmistettu julkaisun DE-PS 20 51 402 mukaisesti yhteissaostamalla

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ :a natriumsilikaatin kanssa kolloidisen aluminiumoksidin läsnäollessa. WHSV on  $5 \text{ N h}^{-1}$ , absoluuttinen paine on 50 baaria ja lämpötila on  $60^\circ\text{C}$ , jolloin propeenireaktioaste on 53,5 % ja se on myös vielä neljän viikon kuluttua todellisuudessa muuttumattomana arvossa 53,0 %.

### Vertailuesimerkki 2

Jalostamopropeenaa valmistetaan ja oligomeroidaan esimerkin 2 mukaisesti, tosin ilman kuparin kanssa vaihdettua X-zeoliittia. Vain yksiviikkoisen käyttöjakson jälkeen propeenireaktioaste on laskenut 21,5 %:iin.

### Esimerkki 3

MTB-laitoksesta peräisin olevasta  $\text{C}_4$ -hiilivetyjakeesta, jossa on 75 paino-% n-buteenia, poistetaan isobutaani tislaamalla. Samanaikaisesti tämän kanssa mahdollinen jäämäkosteus sekä koko metanolin ja dimetyylieetterin pitoisuus poistetaan yläpään kautta. Altaassa muodostuva n-buteenikonsentraatti, joka sisältää 79 paino-% n-buteenia, 0,05 paino-% isobuteenia ja 0,7 paino-ppm tert-butyylialkoholia ja 1,1 paino-ppm metyyli-tert-butyylieetteriä, hydrataan selektiivisesti esimerkin 1 mukaisesti, johdetaan yhtiön Union Carbide molekyyliseulatyypin 13 X läpi (huokosläpimitta 10 Ångströmiä), jolloin lämpötila on  $20^\circ\text{C}$ , absoluuttinen paine on 50 baaria ja WHSV on  $6 \text{ h}^{-1}$ , ja oligomeroidaan tämän jälkeen  $140^\circ\text{C}$ :n lämpötilassa ja 20 baarin absoluuttisessa paineessa WSV-arvon ollessa  $6 \text{ N 1/h}$ . Yhtiön Union Carbide molekyyliseulatyypin 13 X jälkeen tert-butyylialkoholin pitoisuus on 40 paino-ppb ja metyleeni-tert-butyylieetterin pitoisuus on 90 paino-ppb.

Oligomerointiin käytetty katalysaattori valmistetaan seuraavasti:

500 g Bayer AG:n molekyylliseulatyyppeä 13 X kerrostetaan 1 l:lla 1-molaarista nikkelinitraattiliuosta ja pidetään 6 tunnin ajan 80°C:n lämpötilassa ja ravistellaan satunnaisesti. Tämän jälkeen liuos dekantoidaan pois ja katalyysaattoria kuivatetaan 5 tunnin ajan 120°C:ssa ja kalsinoidaan tämän jälkeen 48 tunnin ajan 350°C:n lämpötilassa typpi-atmosfäärissä. Valmis oligomeroitokatalyysaattori sisältää 9,7 paino-% nikkeliä.

Buteenin reaktioaste on 3 päivän totutusvaiheen jälkeen 32 % ja se pysyy muuttumattomana vielä seuraavien 14 päivän ajan.

#### Vertailuesimerkki 3

Oligomerointi suoritetaan esimerkin 3 mukaisesti, mutta yhtiön Union Carbide molekyylliseulatyypin 13 X sijasta käytetään Bayer AG:n molekyylliseulatyyppeä 4 A (huokosläpimitta 4 Ångströmiä). Aluksi sama buteenireaktioaste laskee 14 päivän kuluttua 20 %:iin.

#### Esimerkki 4

Butadieenivapaaseen C<sub>4</sub>-hiilivetyjakeeseen, joka sisältää 83,9 paino-% n-buteenia, sekoitetaan 0,8 paino-ppm dimeyliamiinia. Tämä syöttöhiilivetyseos johdetaan Bayer AG:n molekyylliseulatyypin 5 A läpi (huokosläpimitta 5 Ångströmiä) 23°C:n lämpötilassa ja 25 baarin absoluuttisessa paineessa WHSV-arvon ollessa 2 N h<sup>-1</sup> ja se sisältää tämän jälkeen enää 60 paino-ppb lisättyä amiinia. Tämän jälkeen suoritetaan buteenin oligomerointi, jolloin WHSV on 1 N h<sup>-1</sup>, lämpötila on 100°C ja absoluuttinen paine on 25 baaria, seuraavalla tavalla valmistetussa katalyysaattorissa:

250 g yhtiön Ventron, Karlsruhe, Y-zeoliittia kerrostetaan 500 ml:lla 1-molaarista nikkelinitraattiliuosta ja pide-

tään 70°C:n lämpötilassa 6 tunnin ajan. Sitten liuos dekantoidaan ja heitetään pois. Tämän jälkeen näin käsiteltyä Y-zeoliittia uutetaan 24 tunnin ajan kuumalla vedellä ja kalsinoidaan 24 tunnin ajan 350°C:ssa typpi-atmosfäärisä. Valmis oligomerointikatalysaattori sisältää 4,9 paino-% nikkeliä.

Buteenireaktioaste on kolmipäiväisen totutusvaiheen jälkeen 29,4 % ja se on käytännöllisesti katsoen muuttumattomana 29,0 %:ssa kolmen viikon jälkeen.

#### Vertailuesimerkki 4

Oligomerointi toistetaan esimerkin 4 mukaisesti, tosin ilman dimetyyliamiinin edeltävää erotusta Bayer AG:n molekyyli-seulatyypissä 5 A. Buteenireaktioaste taantuu jatkuvasti. Se on kolmen päivän kuluttua 27 % ja viikon kuluttua enää 12 %.

#### Esimerkki 5

C<sub>8</sub>-hiilivetyfraktio, joka sisältää 99,5 paino-% okteeneja, sisältää lisäksi vielä 400 paino-ppm moninkertaisesti tyydyttymättömiä olefiineja ja 1 paino-ppm rikkiä. Se hydrataan selektiivisesti ja johdetaan tämän jälkeen sinkin kanssa vaihdetun molekyyli-seulan läpi, joka sisältää 2 paino-% sinkkiä, 20°C:n lämpötilassa ja 50 baarin absoluuttisessa paineessa WHSV-arvon ollessa 1 N h<sup>-1</sup>. Sinkin kanssa vaihdettu molekyyli-seula saadaan yhtiön Südchemie kerroshilasilikaattityypin K10 (huokosläpimitta 13 Ångströmiä) ioninvaihdolla. Näin esikäsitelty C<sub>8</sub>-hiilivetyfraktio, jossa ei voida osoittaa moninkertaisesti tyydyttymättömiä olefiineja, mutta vielä 43 paino-ppb rikkiä, oligomeroidaan, jolloin lämpötila on 100°C, absoluuttinen paine on 5 baaria ja WHSV on 1 N h<sup>-1</sup>. Tällöin käytetyn oligomerointikatalysaattorin valmistus tapahtuu esimerkin

3 mukaisesti ainoastaan sillä erotuksella, että katalyssaattoria uutetaan ennen sen kuivattamista 24 tunnin ajan kuumalla vedellä. Valmiin oligomeroointikatalyssaattorin nikkeliipitoisuus on 5,5 paino-%.

3 päivää kestävän totutusajan jälkeen okteenireaktioaste on 24 % ja se on muuttumaton vielä kolmen viikon kuluttua.

#### Vertailuesimerkki 5

Oligomerointi toistetaan esimerkin 5 mukaisesti, tosin ilman C<sub>8</sub>-hiilivetyfraktion edeltävää johtamista sinkin kanssa vaihdetun molekyyliuulan kautta. Buteenireaktioaste on 3 päivän kuluttua enää ainoastaan 17 % ja se on taantunut 3 viikon kuluttua nolnaan.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä 2 - 8 hiiliatomia sisältävien olefiinien tai niiden seosten oligomeroimiseksi, joita sisältyy hiilivetyseokseen, nikkeli- tai nikkelipitoisella katalysaattorilla 0 - 200°C:n lämpötiloissa ja 1 - 70 baarin absoluuttisissa paineissa, t u n n e t t u siitä, että syöttöhiilivetyseos johdetaan ennen oligomerointia molekyyliseulan läpi, jonka huokosläpimitta on yli 4 Ångströmiä ja enintään 15 Ångströmiä, ja että moninkertaisesti tyydyttämättömät hiilivedyt poistetaan syöttöhiilivetyseoksesta selektiivisen hydrauksen avulla.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että syöttöhiilivetyseoksesta poistetaan olennaisesti vesi, alkoholit, typpi-, rikki- ja halogeeniyhdisteet ennen sen johtamista molekyyliseulan läpi, jonka huokosläpimitta on yli 4 Ångströmiä ja enintään 15 Ångströmiä.

3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että syöttöhiilivetyseoksen olefiinit oligomeroidaan heterogeenisellä nikkeli- tai nikkelipitoisella katalysaattorilla.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että syöttöhiilivetyseoksen olefiinit oligomeroidaan nikkeli-, pii- ja alumiinipitoisessa katalysaattorikerroksessa.

5. Patenttivaatimusten 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että syöttöhiilivetyseoksen olefiinit oligomeroidaan nestefaasissa.

6. Patenttivaatimusten 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että syöttöhiilivetyseos johdetaan ennen



oligomeroitua molekyyliseulan läpi 1 - 200 baarin absoluuttisissa paineissa.

7. Patenttivaatimusten 1 - 6 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että syöttöhiilivetyseos johdetaan ennen oligomeroitua molekyyliseulan läpi 0 - 200°C:n lämpötiloissa.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että moninkertaisesti tyydyttymättömät hiilivedyt poistetaan syöttöhiilivetyseoksesta selektiivisen hydrauksen avulla alle 5 paino-ppm:n jäämäpitoisuuteen.

Patentkrav

1. Förfarande för att oligomerisera olefiner med 2 - 8 kolatomer eller blandningar därav, vilka ingår i en kolväteblandning, med en nickelhaltig katalysator vid temperaturer av 0 - 200 °C och under absoluta tryck av 1 - 70 bar, k ä n n e t e c k n a t därav, att satsningskolväteblandningen ledes före oligomeriseringen genom en molekylsikt med ett portvärnsnitt av större än 4 Ångström till högst 15 Ångström, och att de mångfaldigt omättade kolvätena avlägsnas från satsningskolväteblandningen med hjälp av selektiv hydrering.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att väsentligen vatten, alkoholer, kväve-, svavel- och halogenföreningar avlägsnas från satsningskolväteblandningen före dess ledning genom molekylsikten med portvärnsnitt av större än 4 Ångström till högst 15 Ångström.

3. Förfarande enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att olefinerna i satsningskolväteblandningen oligomeriseras med en heterogen nickelhaltig katalysator.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att olefinerna i satsningskolväteblandningen oligomeriseras i ett nickel-, kisel- och aluminiumhaltigt katalysatorfastskikt.

5. Förfarande enligt patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att olefinerna i satsningskolväteblandningen oligomeriseras i vätskefas.

6. Förfarande enligt patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att satsningskolväteblandningen ledes före oligomeriseringen genom en molekylsikt under

absoluta tryck av 1 - 200 bar.

7. Förfarande enligt patentkraven 1 - 6, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att satsningskolväteblandningen  
ledes före oligomeriseringen genom en molekylsikt vid  
temperaturer av 0 - 200 °C.

8. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -  
n a t därav, de mångfaldigt omättade kolvätena avlägsnas  
från satsningskolväteblandningen med hjälp av selektiv  
hydrering till en resthalt av under 5 vikt-ppm.